

05

## Эффекты термомагнитной предыстории в поведении намагниченности порошковой системы синтетического наноферригидрита в присутствии магнитных межчастичных взаимодействий

© Д.А. Балаев<sup>1</sup>, А.А. Красилов<sup>1</sup>, С.В. Столяр<sup>1,2</sup>, Р.Н. Ярославцев<sup>1,2</sup>, С.А. Скоробогатов<sup>1</sup>,  
Д.А. Великанов<sup>1</sup>, Р.С. Исхаков<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт физики им. Л.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН,  
Красноярск, Россия

<sup>2</sup> ФИЦ КНЦ СО РАН,  
Красноярск, Россия

E-mail: dabalaev@iph.krasn.ru

Поступила в Редакцию 18 октября 2024 г.

В окончательной редакции 28 октября 2024 г.

Принята к публикации 29 октября 2024 г.

В работе исследованы температурные зависимости намагниченности  $M(T)$  двух порошковых систем наночастиц ферригидрита с идентичными размерами частиц ферригидрита (средний размер частиц  $\approx 2.7$  nm) и различной интенсивностью магнитных межчастичных взаимодействий (ММВ). Помимо обычно наблюдаемого увеличения температуры суперпарамагнитной блокировки  $T_B$  (от 17 К до 50 К), ММВ ярко проявляются при различных условиях и режимах термомагнитной предыстории. Обнаружено, что скорость предварительного охлаждения во внешнем магнитном поле (в использованном диапазоне 1–10 К/мин) влияет на величину намагниченности системы при низкой температуре и форму зависимости  $M(T)$  в температурном интервале до  $T_B$ . Это влияние значительно для достаточно слабых внешних полей (до  $\sim 300$  Ое), а при увеличении поля до  $\sim 800$  Ое скорость охлаждения становится уже несущественной для величины намагниченности. При этом, для диапазона внешних полей до  $\sim 300$  Ое, зависимости  $M(T)$ , получаемые во время охлаждения во внешнем поле и при отогревании образца в поле (после предварительного охлаждения), различаются. Для системы наночастиц ферригидрита, в которой ММВ ослаблены, указанные эффекты отсутствуют. Анализ полученных результатов позволил предложить следующий сценарий реализации обнаруженных термомагнитных эффектов. При наличии ММВ (в области температур ниже  $T_B$ ), основное состояние структуры магнитных моментов частиц  $\mu_r$  такое, что векторы  $\mu_r$  соседствующих частиц стремятся ориентироваться преимущественно друг против друга (антиколлинеарно). Это происходит при относительно „медленном“ охлаждении системы (1 К/мин), а при „быстром“ охлаждении (10 К/мин), т.е. „закалке“ во внешнем поле, векторы  $\mu_r$  остаются преимущественно направленными „по полю“, как и в области температур суперпарамагнитного состояния (при  $T > T_B$ ). Интервал магнитных полей, в которых наблюдаются описанные эффекты, определяется конкуренцией энергии ММВ и зеемановской энергией  $\mu_r \cdot H$ .

**Ключевые слова:** наноферригидрит, магнитные межчастичные взаимодействия, намагниченность.

DOI: 10.61011/FTT.2024.11.59327.284

### 1. Введение

Актуальность исследований ансамблей магнитных наночастиц вызвана как возможностью их практического использования (например, в биомедицине, в экологических приложениях) [1–3], так и фундаментальной составляющей — необходимостью идентификации проявления поверхностных и размерных эффектов в магнитных свойствах наночастиц [4–9]. Помимо указанных эффектов (связанных с большой долей поверхностных атомов), присущих индивидуальным наночастицам, немаловажную роль в магнитных свойствах ансамблей наночастиц играют и магнитные межчастичные взаимодействия (ММВ) [10–13]. Одним из самых известных проявлений ММВ является увеличение температуры суперпарамаг-

нитной (СПМ) блокировки систем взаимодействующих частиц по сравнению с такими системами, в которых частицы таких же размеров пространственно разделены друг от друга [14–22]. ММВ в системе наночастиц могут влиять на вид кривой намагничивания и на значение коэрцитивной силы [23,24]. Несомненно, что наличие ММВ влияет и на такую важную в биомедицинских приложениях (гипертермия) характеристику, как скорость нагрева при приложении переменного магнитного поля [25].

В зависимости от интенсивности ММВ, которая может регулироваться расстоянием между частицами, величиной их магнитных моментов  $\mu_r$ , в ансамблях наночастиц могут реализовываться различные состояния магнитных моментов частиц [26,27]. Для всех случаев

переход (при понижении температуры) из СПМ состояния в заблокированное состояние магнитных моментов частиц сопровождается увеличением времени переворота  $\tau$  вектора  $\mu_r$ . Для невзаимодействующих частиц величина  $\tau$  определяется конкуренцией тепловой энергии и энергии магнитной анизотропии, согласно распределению Больцмана. Однако при достаточно сильных ММВ происходит более быстрое возрастание величины  $\tau$  при понижении температуры, и следует говорить о коллективных процессах замораживания магнитных моментов частиц. Здесь уместна аналогия известному переходу в состояние спинового стекла, только вместо спина атома имеется в виду „суперспин“, т. е.,  $\mu_r$ . И, наконец, для высоконаполненных систем (с максимальной объемной концентрацией) можно ожидать упорядочения „суперспинов“, т. е., реализации так называемого „суперферромагнитного“ состояния [26].

В качестве источника ММВ наиболее логично рассматривать диполь-дипольные взаимодействия. Однако для концентрированных систем не исключена реализация магнитного взаимодействия посредством обменных связей между поверхностными атомами соседствующих частиц [10,28,29]. Разумеется, для каждой системы наночастиц есть свои особенности, заключающиеся в свойствах поверхности частиц, дефектности их структуры, величине  $\mu_r$ .

В данной работе речь пойдет о проявлении ММВ в порошковых системах наноферригидрита<sup>1</sup>. Магнитные моменты атомов железа в ферригидрите упорядочены антиферромагнитно [30], но благодаря дефектам структуры в наночастицах антиферромагнитно упорядоченных материалов формируется достаточно значимый по величине нескомпенсированный магнитный момент. Например, величина  $\mu_r$  для частиц ферригидрита размером 3–5 нм достигает нескольких сотен магнетонов Бора [31–40]. Поэтому магнитное поведение антиферромагнитных (АФМ) наночастиц аналогично поведению ферро- и ферримагнитных наночастиц. Влияние ММВ на магнитные свойства порошковых систем АФМ наночастиц было установлено в ряде работ [10,21,22,41–52], включая исследования ферригидрита [21,22,45–52]. Для ферригидрита обнаружено, что скорость замедления характерного времени  $\tau$  с уменьшением температуры подчиняется скейлинговому закону, характерному для состояния типа „суперспинового“ стекла [48–50]. При этом для ферригидрита без дополнительного покрытия наночастиц наблюдаемое увеличение температуры перехода в СПМ состояние за счет ММВ значительно превышает оценку вклада энергии магнитных диполь-дипольных взаимодействий в этой системе [50–52]. Анализ зависимости температуры СПМ блокировки от внешнего поля в рамках модели [53] показал возможность реализации скоррелированного поведения магнитных моментов частиц в некотором объеме (кластере). Эффективный размер такого кластера уменьшается с ростом внешнего

<sup>1</sup> Минерал ферригидрит с номинальной химической формулой  $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  существует только в наноразмерном виде.

поля [51,52]. Следовательно, источником ММВ в порошковых системах ферригидрита могут быть косвенные обменные (или сверхобменные) взаимодействия между поверхностными атомами соседствующих частиц.

Для дальнейшего исследования проявления ММВ в магнитных свойствах порошковых систем ферригидрита, а также установления механизма ММВ, в данной работе было изучено влияние скорости охлаждения во внешнем поле на состояние намагниченности. Для этого было взято два ранее охарактеризованных [49,50,52] репрезентативных образца. В одном образце наночастицы ферригидрита находятся в близком контакте друг к другу, и влияние ММВ максимально, а в другом образце наночастицы (идентичных размеров) покрыты слоем полисахарида арабиногалактана, что обеспечивает подавление ММВ.

## 2. Эксперимент

### 2.1. Приготовление и результаты характеристики образцов

Методика получения образцов синтетического ферригидрита с различным добавлением арабиногалактана (АГ) подробно описана ранее; АГ добавлялся на одном из этапов получения ферригидрита [52]. Исследовались два образца: исходный ферригидрит без добавления АГ (далее — FH-uncoated), и ферригидрит с массовой концентрацией АГ около 50% (далее — FH-coated). Процедура технологического регламента подразумевает идентичный размер отдельных наночастиц ферригидрита в образцах FH-uncoated и FH-coated.

Из данных просвечивающей электронной микроскопии было установлено, что средний размер частиц ферригидрита без органического покрытия составил 2.7 нм, и это значение хорошо совпадает с оценкой по формуле Шеррера, полученной из значения полуширины первого (наиболее яркого) дифракционного кольца из картины микродифракции [50].

Согласно данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, изменения в спектрах Fe 2p, O 1s и C 1s исследованных образцов указывают на формирование органического покрытия наночастиц ферригидрита в образце FH-coated, и при этом не наблюдается значительных изменений состояния самих частиц [52].

На идентичность свойств отдельных частиц ферригидрита в образцах FH-uncoated и FH-coated указывают и результаты анализа мёссбауэровских спектров, которые описываются одинаковыми для всех образцов параметрами, отвечающими за три характерные для ферригидрита неэквивалентные позиции железа (с характерным для каждой позиции квадрупольным расщеплением) [52].

### 2.2. Измерения магнитных свойств

Измерения температурных зависимостей намагниченности  $M(T)$  проводились на трех установках: оригинальный СКВИД магнетометр [54] (на нем проводились

измерения  $M(T)$  во внешнем поле 50 Ое), оригинальный вибрационный магнетометр [55] (проводились измерения  $M(T)$  во внешних полях от 100 Ое и выше) и вибрационный магнетометр коммерческой установки PPMS-9 (Quantum Design). Образец надежно фиксировался в измерительной капсуле. Данные по намагниченности приведены в единицах  $\text{emu}$ , приведенных к массе образца (без учета АГ). Для первых двух установок скорость охлаждения во внешнем поле составляла  $\approx 10 \text{ K/min}$ , для установки PPMS-9 скорость охлаждения составляла  $\approx 1 \text{ K/min}$ . Скорость отогревания образца составляла  $1 \text{ K/min}$  для всех трех магнетометров. Измерения проведены при трех режимах термомагнитной предыстории:

(1) ZFC (zero field cooled) режим — измерение зависимости  $M_{\text{ZFC}}(T)$  при отогревании образца во внешнем поле после охлаждения в нулевом внешнем поле;

(2) FCC (field cooled cooling) режим — измерение зависимости  $M_{\text{FCC}}(T)$  при охлаждении образца во внешнем поле от температуры, превышающей температуру СПМ блокировки, и для этого режима скорость охлаждения составляла  $\approx 1 \text{ K/min}$ ;

(3) FCW (field cooled warming) режим — измерение зависимости  $M_{\text{FCC}}(T)$  при отогревании образца во внешнем поле после его охлаждения во внешнем поле той же величины, и для этого режима скорость предварительного охлаждения составляла, либо  $1 \text{ K/min}$ , либо  $10 \text{ K/min}$ .

### 3. Результаты и обсуждение

Основные результаты, иллюстрирующие влияние скорости предварительного охлаждения во внешнем поле и влияние термомагнитной предыстории на намагниченность, приведены на рис. 1 (образец FH-uncoated) и рис. 2 (FH-coated). Из представленных данных (см. кривые обоих рисунков) можно видеть типичное для ансамблей однодоменных магнитных частиц поведение намагниченности при переходе из СПМ состояния в разблокированное состояние, которое сопровождается отчетливым максимумом зависимости  $M_{\text{ZFC}}(T)$  (здесь и далее обозначаем температуру максимума зависимости  $M_{\text{ZFC}}(T)$  как  $T_B$ ) и влиянием термомагнитной предыстории (режимы ZFC, FCW) на намагниченность в области  $T < T_B$ . Отметим, что диапазон полей для данных на рис. 1 и 2 достаточно небольшой (50–800 Ое и 50–300 Ое соответственно), и значимый сдвиг температуры  $T_B$  в область низких температур при увеличении внешнего поля, характерный для СПМ систем, наблюдается в полях более  $\sim 1 \text{ kOe}$  [50,52].

Из сравнения поведения кривых, представленных на рисунках 1 и 2, можно выделить следующие кардинальные отличия. Прежде всего, видно, что для образца с покрытыми частицами FH-coated (с ослабленными магнитными взаимодействиями) величина  $T_B$  заметно меньше, чем для образца FH-uncoated. Учитывая идентичность размеров и магнитных свойств индивидуальных частиц в этих образцах, большую величину  $T_B$  для образца FH-uncoated естественно связать с влиянием ММВ. Однако,

для целей данной работы, наиболее важным является различие влияния термомагнитной предыстории и скорости охлаждения в поле на относительную величину намагниченности при низкой температуре, а также на зависимости  $M_{\text{FCC}}(T)$  и  $M_{\text{FCW}}(T)$  этих образцов. Для образца FH-uncoated можно выделить следующие особенности:

(i) различие между зависимостями  $M_{\text{FCW}}(T)$  после „быстрого“ ( $10 \text{ K/min}$  — ниже обозначено как  $M_{\text{FCW}_{10\text{K/min}}}$ ), либо „медленного“ ( $1 \text{ K/min}$  — ниже обозначено как  $M_{\text{FCW}_{1\text{K/min}}}$ ) предварительного охлаждения;

(ii) видимую разницу между зависимостями  $M_{\text{FCC}}(T)$  и  $M_{\text{FCW}}(T)$  для „медленного“ охлаждения ( $1 \text{ K/min}$ ).

Из анализа экспериментальных кривых на рис. 1 можно заключить, что особенности (i) и (ii) наилучшим образом проявляются в слабых полях ( $H = 50, 150$  и  $300 \text{ Oe}$  — рис. 1, *a, b, c* соответственно). При увеличении внешнего поля до  $800 \text{ Oe}$  зависимости  $M_{\text{FCC}}(T)$  (при медленном охлаждении) и  $M_{\text{FCW}}(T)$  практически совпадают, и влияние скорости предварительного охлаждения на зависимость  $M_{\text{FCW}}(T)$  становится незначительным, см. рис. 1, *d*. Таким образом, для образца FH-uncoated (с сильными ММВ) при  $T < T_B$  в диапазоне слабых полей имеют место следующие неравенства:

$$M_{\text{FCC}} > M_{\text{FCW}}, \quad (1a)$$

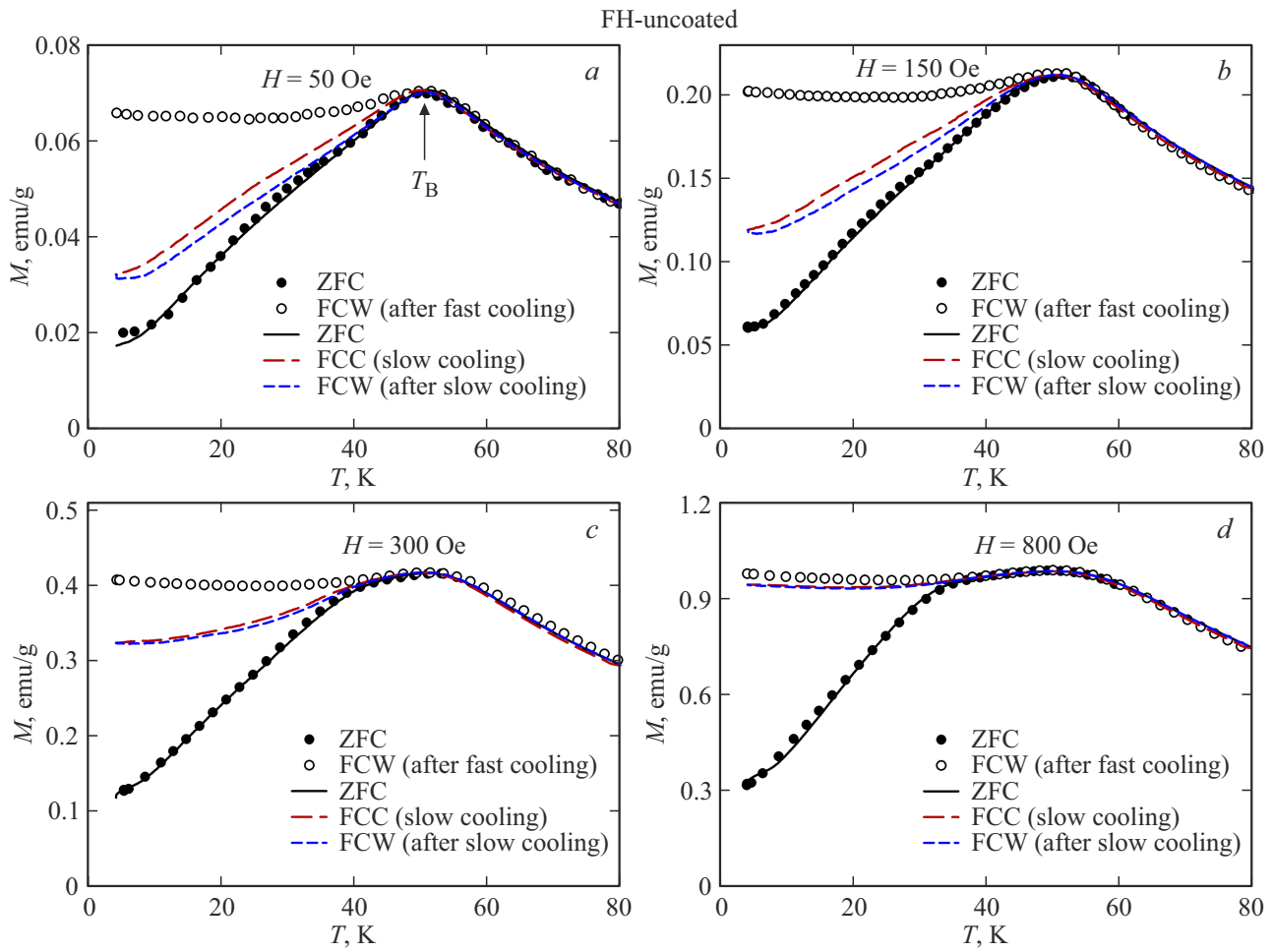
$$M_{\text{FCW}_{10\text{K/min}}} > M_{\text{FCW}_{1\text{K/min}}}. \quad (1b)$$

Иная картина наблюдается для образца с ослабленными ММВ (FH-coated), см. рис. 2. Видно, что никакой разницы в поведении и форме зависимостей  $M_{\text{FCW}}(T)$  в условиях „быстрого“ ( $10 \text{ K/min}$ ) или „медленного“ ( $1 \text{ K/min}$ ) охлаждения не наблюдается. То же самое можно сказать и про зависимости  $M_{\text{FCC}}(T)$  и  $M_{\text{FCW}}(T)$ , т.е., вместо неравенств (1), в пределах точности эксперимента имеют место равенства:  $M_{\text{FCC}} = M_{\text{FCW}}$ ,  $M_{\text{FCW}_{10\text{K/min}}} = M_{\text{FCW}_{1\text{K/min}}}$ .

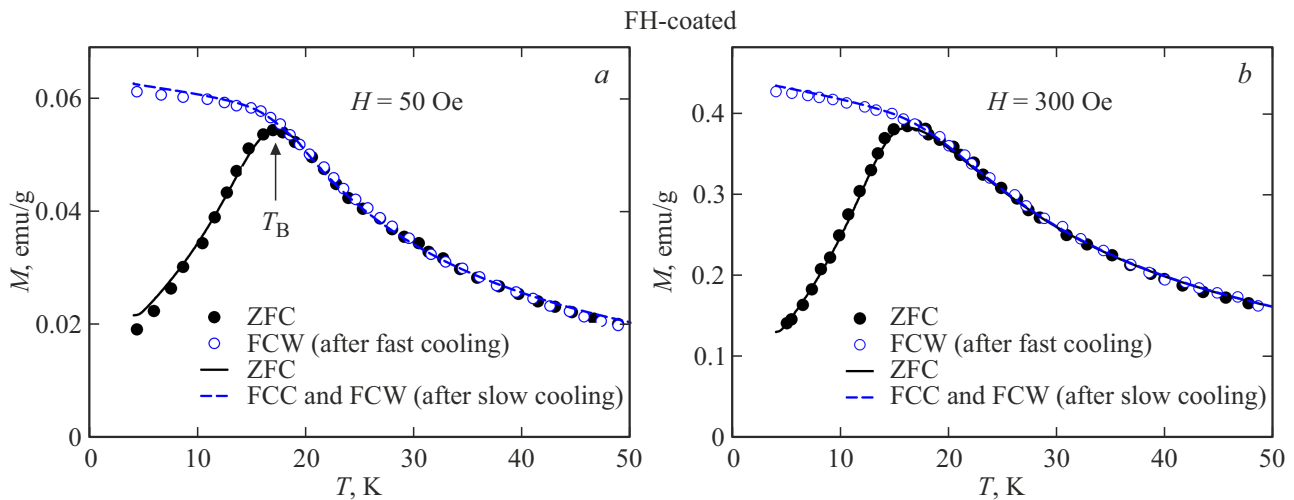
Уменьшение намагниченности образца FH-uncoated при „медленном“ охлаждении (неравенство (1b)) означает, что во время охлаждения происходят процессы переориентации магнитных моментов частиц  $\mu_r$ . Однако после „быстрого“ охлаждения намагниченность остается примерно на том же уровне, что и при температуре  $T_B$ , и значения  $M_{\text{FCW}_{10\text{K/min}}}$  и  $M_{\text{FCW}_{1\text{K/min}}}$  при низкой температуре различаются достаточно сильно (например, в полях 50 и 150 Ое — почти в два раза, см. рис. 1, *a, b*). Следовательно, переориентацию векторов  $\mu_r$  при „медленном“ охлаждении можно охарактеризовать, как достаточно быстрый процесс. Видимое на рис. 1, *a, b, c* различие зависимостей  $M_{\text{FCC}}(T)$  и  $M_{\text{FCW}}(T)$  также связано с переориентацией магнитных моментов частиц во время медленного охлаждения.

Системы наночастиц ферригидрита, в том числе исследуемые в данной работе образцы<sup>2</sup>, демонстрируют

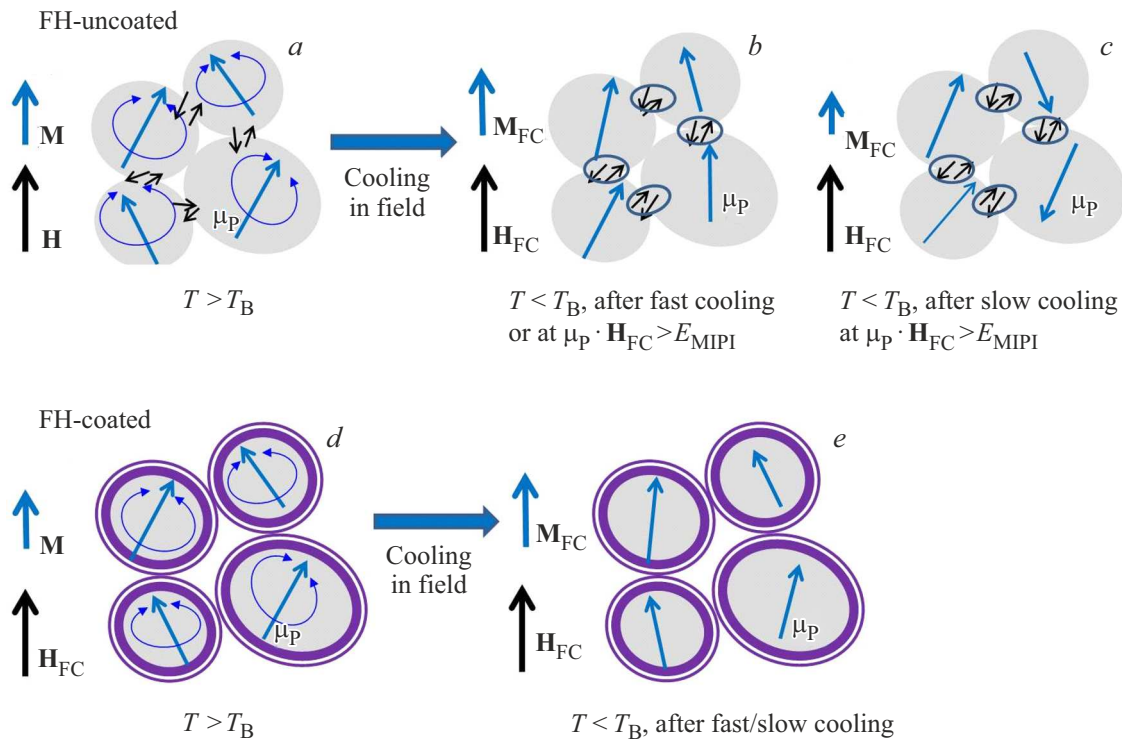
<sup>2</sup> Значение коэрцитивной силы для образцов FH-uncoated и FH-coated при  $T = 4.2 \text{ K}$  составляет  $\approx 4.0$  и  $\approx 1.8 \text{ kOe}$  соответственно [50]



**Рис. 1.** Температурные зависимости намагниченности образца FH-uncoated при различной термомагнитной предыстории и после различной скорости охлаждения во внешнем магнитном поле, см. п. 2 и легенды; величины внешнего поля указаны в поле рисунков, на (a) указана температура максимума зависимости  $M_{ZFC}(T) - T_B$ .



**Рис. 2.** Температурные зависимости намагниченности образца FH-coated при различной термомагнитной предыстории и после различной скорости охлаждения во внешнем поле, см. п. 2 и легенды; величины внешнего поля указаны в поле рисунков, на (a) указана температура максимума зависимости  $M_{ZFC}(T) - T_B$ .



**Рис. 3.** Схематическое представление конфигурации векторов внешнего поля  $H$ , магнитных моментов частиц  $\mu_p$  (длинные стрелки) и намагниченности  $M$  для образцов FH-uncoated — (a), (b), (c) и FH-coated — (d), (e). Овалы — наночастицы ферригидрита, для образца FH-coated частицы окружены оболочкой. Экспериментальные условия, а именно, температура ( $T < T_B$ ,  $T > T_B$ ), относительная скорость охлаждения, соотношение между зеемановской энергией  $\mu_p \cdot H$  и энергетической характеристикой ММВ —  $E_{MPI}$ , указаны в поле рисунков. Маленькие стрелки — спины поверхностных атомов железа, АФМ тип их упорядочения обеспечивает ММВ для образца FH-uncoated.

гистерезис кривых намагничивания [21,22,30,32,56,57] при  $T < T_B$ , и, следовательно, при фиксированных внешних условиях (при  $T = \text{const}$ ,  $H = \text{const}$ ) всегда можно наблюдать релаксацию намагниченности. Обычно релаксация намагниченности исследуется после приложения/снятия внешнего поля достаточно большой величины, либо после охлаждения в достаточно больших полях [29,56–58]. В таких процессах изменение намагниченности связано с преодолением магнитными моментами  $\mu_p$  барьеров, вызванных магнитной анизотропией, благодаря тепловым флуктуациям. И обычно изменение (релаксация) намагниченности не превышает нескольких процентов в течение разумного времени наблюдения  $\sim 10^3\text{--}4$  s [29,56–58]. Следовательно, достаточно быстрые процессы релаксации намагниченности, наблюдаемые из анализа данных рис. 1, определяются другим механизмом. Логично предположить, что этот механизм связан с ММВ, поскольку для образца FH-coated роль ММВ мала, и влияние скорости охлаждения на намагниченность не наблюдается.

Обратимся к экспериментам на системах наночастиц с сильными ММВ, в которых в процессе охлаждения в малом внешнем поле образец подвергается выдержке в течение некоего промежутка времени при некоторой температуре  $T^*$  ( $T^* < T_B$ ) [27,59–62]. В этом случае при  $T^* = \text{const}$  может наблюдаться достаточно быстрое

уменьшение намагниченности [59–61]. Для данного протокола измерений, после понижения температуры, а затем ее повышения (также во внешнем поле), на зависимости  $M_{FCW}(T)$  наблюдается аномалия в окрестности температуры  $T^*$ , т. е., имеет место так называемый „эффект памяти“. Используемый нами подход, а именно различная скорость охлаждения во внешнем поле, в большой степени аналогичен описанному протоколу измерений.

В СПМ состоянии ( $T > T_B$ ) векторы магнитных моментов частиц  $\mu_p$  имеют преимущественные направления вдоль внешнего поля  $H$ . После быстрого охлаждения в магнитном поле, намагниченность образца FH-uncoated остается примерно на том же уровне, что и при температуре  $T_B$  (см. рис. 1). Видимо, при такой „закалке“ (10 K/min) во внешнем поле магнитные моменты  $\mu_p$  не успевают существенно изменить свое направление относительно состояния, в котором они были при температуре  $T > T_B$ . Затем, при медленном отогревании (1 K/min) зависимость  $M_{FCW}(T)$  слабо зависит от температуры, хотя и демонстрирует немонотонное поведение (рис. 1). Однако медленное охлаждение приводит к значительному (и монотонному) уменьшению намагниченности, см. зависимости  $M_{FCC}(T)$  на рис. 1. Значит, та конфигурация направлений магнитных моментов, которая была выше температуры  $T_B$ , становится энергетически

невыгодной при медленном охлаждении. Иными словами, выполнение неравенства (1b) косвенно указывает на то, что в результате ММВ в образце FH-uncoated векторы  $\mu_r$  стремятся образовать „антиферромагнитно-подобную“ структуру.

Описанный сценарий для образца FH-uncoated схематично представлен на рис. 3, a, b, c, где показано взаимное расположение векторов  $\mu_r$ ,  $H$ , а также суммарной намагниченности образца  $M_{FC}$  с примерным соблюдением величины намагниченности  $M_{FC}$ . Также на рис. 3, a, b, c схематично проиллюстрирован тип механизма ММВ для синтетического ферригидрита, а именно, наличие обменных (прямых, либо косвенных) взаимодействий между атомами соседствующих частиц. Учитывая АФМ характер взаимодействий магнитных моментов железа в ферригидрите, связи через обменные взаимодействия поверхностных атомов соседствующих частиц представлены на рис. 3, b, c, как пары антиферромагнитно упорядоченных спинов. Такой механизм был предложен ранее [50–52], и полученные в настоящей работе результаты не противоречат возможности его реализации. Не противоречит данному механизму и наблюдаемое в эксперименте ослабление влияния скорости охлаждения во внешнем поле  $H_{FC}$  на величину намагниченности при увеличении  $H_{FC}$ , см. рис. 1, d. С ростом внешнего поля „антиферромагнитно-подобная“ структура (рис. 3, b) будет становиться энергетически невыгодной. Величина  $\mu_r \cdot H$  в поле 1 кОе имеет порядок 10 К (магнитный момент частиц составляет  $\sim 150$  магнетонов Бора [40]). Фактически, если зеэмановская энергия  $\mu_r \cdot H$  становится сравнимой с энергией ММВ —  $E_{MIP}$ , то эффекты влияния скорости охлаждения во внешнем поле  $H_{FC}$  на величину намагниченности будут ослабевать.

С другой стороны, если ММВ в системе значительно ослаблены, то при охлаждении во внешнем поле ниже температуры  $T_B$  уже нет фактора, влияющего на перестроение векторов  $\mu_r$  друг против друга. Напротив, наличие внешнего поля позволяет в процессе охлаждения магнитным моментам  $\mu_r$  закрепляться в потенциале магнитной анизотропии и преимущественно оставаться в направлении параллельном внешнему полю. Вышесказанное представляет классическое описание процессов СПМ блокировки невзаимодействующих однодоменных магнитных частиц и объясняет небольшой рост намагниченности (зависимости  $M_{FCC}(T)$  и  $M_{FCW}(T)$ ) при уменьшении температуры, см. рис. 2. В этом случае скорость охлаждения (по крайней мере, в использованном диапазоне 1–10 К/мин) уже не влияет на намагниченность.

#### 4. Выводы

Сравнительное исследование температурных зависимостей намагниченности двух репрезентативных систем наночастиц ферригидрита, в которых либо присутствуют сильные магнитные межчастичные взаимодействия,

либо эти взаимодействия ослаблены, позволило выявить следующие закономерности. В случае сильных ММВ, если охлаждать систему во внешнем поле от температуры, превышающей температуру СПМ блокировки, наблюдается значительное влияние скорости охлаждения, по крайней мере, в диапазоне  $\sim 1–10$  К/мин, на величину намагниченности при низкой температуре. Как следствие, вид температурной зависимости намагниченности при отогревании образца  $M_{FCW}(T)$  зависит от скорости охлаждения. Кроме того, для малой скорости охлаждения наблюдается существенное различие между температурными зависимостями намагниченности при охлаждении  $M_{FCC}(T)$  и при нагреве  $M_{FCW}(T)$  образца. Перечисленные эффекты имеют место в слабых полях (до  $\sim 300$  Ое), а при дальнейшем увеличении внешнего поля (до 800 Ое) становятся слабовыраженными. Для образца, в котором ММВ ослаблены, влияние скорости охлаждения в указанном диапазоне  $\sim 1–10$  К/мин и различие между зависимостями  $M_{FCC}(T)$  и  $M_{FCW}(T)$  несущественны.

Обнаруженное проявление ММВ в магнитных свойствах наноферригидрита находит объяснение в рамках следующего сценария. Действие ММВ таково, что при температурах ниже температуры СПМ блокировки оно приводит к преимущественно „антиферромагнитно-подобной“ конфигурации магнитных моментов соседних частиц. Во время медленного охлаждения происходит перестройка направлений магнитных моментов частиц от преимущественной ориентации вдоль внешнего поля (характерной для СПМ состояния) до структуры, в которой векторы магнитных моментов соседствующих частиц преимущественно направлены друг против друга. Увеличение внешнего поля до такой величины, при которой зеэмановская энергия магнитного момента частицы становится сравнимой с энергией ММВ, приводит к ослаблению влияния ММВ и деструкции „антиферромагнитно-подобного“ расположения магнитных моментов частиц.

#### Благодарности

Авторы благодарят Ю.В. Князева за обсуждение результатов.

#### Финансирование работы

Исследование выполнено в рамках госзадания ИФ СО РАН.

#### Конфликт интересов

Авторы декларируют отсутствие конфликтов интересов.

#### Список литературы

- [1] V.F. Cardoso, A. Francesko, C. Ribeiro, M. Bañobre-López, P. Martins, S. Lanceros-Mendez. *Advanced Healthcare Materials* 7, 5, 1700845 (2017).

- [2] Z. Ma, J. Mohapatra, K. Wei, J. Ping Liu, S. Sun. *Chem. Rev.* **123**, 3904 (2023).
- [3] M. Mohapatra, D. Hariprasad, L. Mohapatra, S. Anand, B. Mishra. *Appl. Surf. Sci.* **258**, 10, 4228 (2012).
- [4] F. Bødker, S. Mørup, S. Linderoth. *Phys. Rev. Lett.* **72**, 282 (1994).
- [5] F.G. Silva, J. Depeyrot, Yu.L. Raikher, V.I. Stepanov, I.S. Poperechny, R. Aquino, G. Ballon, J. Geshev, E. Dubois, R. Perzynski. *Scientific Reports* **11**, 5474 (2021).
- [6] D.A. Balaev, I.S. Poperechny, A.A. Krasikov, S.V. Semenov, S.I. Popkov, Y.V. Knyazev, V.L. Kirillov, S.S. Yakushkin, O.N. Martyanov, and Yu.L. Raikher. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **54**, 275003 (2021).
- [7] И.Г. Воженина, Р.С. Исхаков, Л.А. Чеканова. *ФТТ* **60**, 2, 287 (2018).
- [8] A. Omelyanchik, M. Salvador, F. D’Orazio, V. Marneli, C. Cannas, D. Fiorani, A. Musinu, M. Rivas, V. Rodionova, G. Varvaro, D. Peddis. *Nanomaterials* **10**, 1288 (2020).
- [9] Д.А. Балаев, А.А. Дубровский, Ю.В. Князев, С.В. Семенов, В.Л. Кириллов, О.Н. Мартыанов. *ФТТ* **65**, 6, 979 (2023).
- [10] S. Mørup, D.E. Madsen, C. Frandsen, C.R.H. Bahl, M.F. Hansen. *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 213202 (2007).
- [11] S. Mørup, M.F. Hansen, C. Frandsen. *Beilstein J. Nanotechnol.* **1**, 182 (2010).
- [12] X. Battle, C. Moya, M. Escoda-Torroella, Ò. Iglesias, A.F. Rodríguez, A. Labarta. *J. Magn. Magn. Mater.* **543**, 168594 (2022).
- [13] M. Knobel, W.C. Nunes, L.M. Socolovsky, E. De Biasi, J.M. Vargas, J.C. Denardin. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **8**, 2836 (2008).
- [14] V. Russier. *J. Magn. Magn. Mater.* **409**, 50 (2016).
- [15] P.C. Rivas Rojas, P. Tancredi, O. Moscoso Londoño, M. Knobel, L.M. Socolovsky. *J. Magn. Magn. Mater.* **451**, 688 (2018).
- [16] D.A. Balaev, S.V. Semenov, A.A. Dubrovskiy, S.S. Yakushkin, V.L. Kirillov, O.N. Martyanov. *J. Magn. Magn. Mater.* **440**, 199 (2017).
- [17] H.T. Yang, D. Hasegawa, M. Takahashi, T. Ogawa. *Appl. Phys. Lett.* **94**, 013103 (2009).
- [18] C.J. Bae, S. Angappane, J.-G. Park. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 102502 (2007).
- [19] C.A.M. Vieira, R. Cabreira Gomes, F.G. Silva, A.L. Dias, R. Aquino, A.F.C. Campos, J. Depeyrot. *J. Phys.: Condens. Matter* **31**, 175801 (2019).
- [20] G.C. Papaefthymiou, E. Devlin, A. Simopoulos, D.K. Yi, S.N. Riduan, S.S. Lee, J.Y. Ying. *Phys. Rev. B* **80**, 024406 (2009).
- [21] Yu.V. Knyazev, D.A. Balaev, S.V. Stolyar, A.A. Krasikov, O.A. Bayukov, M.N. Volochaev, R.N. Yaroslavtsev, V.P. Ladygina, D.A. Velikanov, R.S. Iskhakov. *Journal of Alloys and Compounds* **889**, 161623 (2021).
- [22] D.A. Balaev, S.V. Stolyar, Yu.V. Knyazev, R.N. Yaroslavtsev, A.I. Pankrats, A.M. Vorotynov, A.A. Krasikov, D.A. Velikanov, O.A. Bayukov, V.P. Ladygina, R.S. Iskhakov. *Results in Physics* **35**, 105340 (2022).
- [23] F. Fabris, K.-H. Tu, C.A. Ross, W.C. Nunes. *J. Appl. Phys.* **126**, 173905 (2019).
- [24] С.В. Комогорцев, Р.С. Исхаков, В.А. Фельк. *ЖЭТФ* **155** (5), 886 (2019).
- [25] T. Raczka, A. Wolf, J. Reichstein, C. Stauch, B. Schug, S. Müsig, K. Mandel. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **598**, 172042 (2024).
- [26] O. Petravic. *Superlattices and Microstructures* **47**, 569 (2010).
- [27] O. Petravic, X. Chen, S. Bedanta, W. Kleemann, S. Sahoo, S. Cardoso, P.P. Freitas. *J. Magn. Magn. Mater.* **300**, 192 (2006).
- [28] K. Nadeem, H. Krenn, T. Traussnig, R. Wurschum, D.V. Szaboc, I. Letofsky-Papst. *J. Magn. Magn. Mater.* **323**, 1998 (2011).
- [29] J.A. Ramos-Guivar, A.C. Krohling, E.O. Lopez, F.J. Litterst, E.C. Passamani. *J. Magn. Magn. Mater.* **485**, 142 (2019).
- [30] M. Seehra, V.S. Babu, A. Manivannan. *J. Lynn, Phys. Rev. B* **61**, 5, 3513–3518 (2000).
- [31] N.J.O. Silva, V.S. Amaral, L.D. Carlos. *Phys. Rev. B* **71**, 184408 (2005).
- [32] A. Punnoose, T. Phanthavady, M. Seehra, N. Shah, G. Huffman. *Phys. Rev. B* **69** (5), 054425 (2004).
- [33] Ch. Rani, S.D. Tiwari. *Physica B* **513**, 58 (2017).
- [34] C. Rani, S. Tiwari. *Journ. Magn. Magn. Mater.* **385**, 272–276 (2015).
- [35] C. Rani, S.D. Tiwari. *J. Magn. Magn. Mater.* **587**, 171341 (2023).
- [36] S.I. Popkov, A.A. Krasikov, D.A. Velikanov, V.L. Kirillov, O.N. Martyanov, D.A. Balaev. *J. Magn. Magn. Mater.* **483**, 21 (2019).
- [37] D.A. Balaev, A.A. Krasikov, S.I. Popkov, S.V. Semenov, M.N. Volochaev, D.A. Velikanov, V.L. Kirillov, O.N. Martyanov. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **539**, 168343 (2021).
- [38] T. Iimor, Y. Imamoto, N. Uchida, Y. Kikuchi, K. Honda, T. Iwahashi, Y. Ouch. *J. Appl. Phys.* **127**, 023902 (2020).
- [39] А.А. Красиков, Д.А. Балаев. *ЖЭТФ* **163**, 115 (2023).
- [40] А.А. Красиков, Д.А. Балаев, А.Д. Балаев, С.В. Столяр, Р.Н. Ярославцев, Р.С. Исхаков. *Journ. Magn. Magn. Mater.* **592**, 171781 (2024).
- [41] M. Tadic, D. Nikolic, M. Panjan, G.R. Blake. *Journal of Alloys and Compounds* **647**, 1061 (2015).
- [42] E. Winkler, R.D. Zysler, D. Fiorani. *Phys. Rev. B* **70**, 174406 (2004).
- [43] C. Frandsen, S. Mørup. *Phys. Rev. Lett.* **94**, 027202 (2005).
- [44] C. Frandsen, C.W. Ostefeld, M. Xu, C.S. Jacobsen, L. Keller, K. Lefmann, S. Mørup. *Phys. Rev. B* **70**, 134416 (2004).
- [45] E.L. Duarte, R. Itri, E. Lima Jr, M.S. Baptista, T.S. Berqu’o, G.F. Goya. *Nanotechnology* **17**, 5549 (2006).
- [46] T.S. Berqu’o, J.J. Erbs, A. Lindquist, R.L. Penn, S.K. Banerjee. *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 176005 (2009).
- [47] Yu.V. Knyazev, D.A. Balaev, R.N. Yaroslavtsev, A.A. Krasikov, D.A. Velikanov, Yu.L. Mikhlin, M.N. Volochaev, O.A. Bayukov, S.V. Stolyar, R.S. Iskhakov. *Advances in Nano Research* **12**, 605 (2022).
- [48] Yu.V. Knyazev, D.A. Balaev, S.A. Skorobogatov, D.A. Velikanov, O.A. Bayukov, S.V. Stolyar, V.P. Ladygina, A.A. Krasikov, R.S. Iskhakov. *Physics of Metals and Metallography* **125**, 4, 377 (2024).
- [49] Yu.V. Knyazev, D.A. Balaev, S.A. Skorobogatov, D.A. Velikanov, O.A. Bayukov, S.V. Stolyar, R.N. Yaroslavtsev, R.S. Iskhakov. *Phys. Rev. B* **107**, 115413 (2023).
- [50] D.A. Balaev, A.A. Krasikov, Y.V. Knyazev, R.N. Yaroslavtsev, D.A. Velikanov, Y.L. Mikhlin, M.N. Volochaev, O.A. Bayukov, V.P. Ladygina, S.V. Stolyar, R.S. Iskhakov. *Nano-Structures & Nano-Objects* **37**, 101089 (2024).
- [51] А.А. Красиков, Ю.В. Князев, Д.А. Балаев, С.В. Столяр, В.П. Ладыгина, А.Д. Балаев, Р.С. Исхаков. *ЖЭТФ* **164**, 1026 (2023).

- [52] A.A. Krasikov, Yu.V. Knyazev, D.A. Balaev, D.A. Velikanov, S.V. Stolyar, Yu.L. Mikhlin, R.N. Yaroslavtsev, R.S. Iskhakov. *Physica B* **660**, 414301 (2023).
- [53] M. Knobel, W.C. Nunes, H. Winnischofer, T.C.R. Rocha, L.M. Socolovsky, C.L. Mayorga, D. Zanchet. *Journal of Non-Crystalline Solids* **353**, 743 (2007).
- [54] Д.А. Великанов. *Вестник СибГАУ* **14**, 2, 176 (2013).
- [55] А.Д. Балаев, Ю.В. Бояршинов, М.М. Карпенко, Б.П. Хрусталев. *ПТЭ* **3**, 167 (1985).
- [56] N.J.O. Silva, V.S. Amaral, A. Urtizberea, R. Bustamante, A. Millan, F. Palacio, E. Kampert, U. Zeitler, S. de Brion, O. Iglesias, A. Labarta. *Phys. Rev. B* **84**, 104427 (2011).
- [57] Д.А. Балаев, А.А. Красиков, А.Д. Балаев, С.В. Столяр, В.П. Ладыгина, Р.С. Исхаков. *ФТТ* **62**, 7, 1043 (2020).
- [58] F. Luis, E. del Barco, J.M. Hernandez, E. Remiro, J. Bartolome, J. Tejada. *Phys. Rev. B* **59**, 11838 (1999).
- [59] M. Suzuki, S.I. Fullem, I.S. Suzuki, L. Wang, Ch.-J. Zhong. *Phys. Rev. B* **79**, 024418 (2009).
- [60] K. Konwar, S.D. Kaushik, D. Sen, P. Deb. *Phys. Rev. B* **102**, 174449 (2020).
- [61] M. Sasaki, P.E. Jönsson, H. Takayama, H. Mamiya. *Phys. Rev. B* **71**, 104405 (2005).
- [62] J.A. De Toro, P.S. Normile, S.S. Lee, D. Salazar, J. Liang Cheong, P. Munñiz, J.M. Riveiro, M. Hillenkamp, F. Tournus, A. Tamion, P. Nordblad. *J. Phys. Chem. C* **117**, 10213 (2013).

*Редактор К.В. Емцев*